

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-231535

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
// C07D277/68  
C09B 23/00  
G03F 7/004

(21)Application number : 10-030831

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 13.02.1998

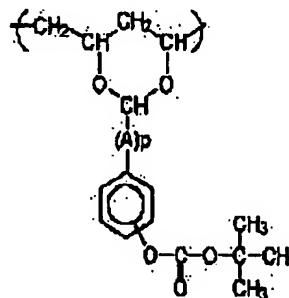
(72)Inventor : FURUKAWA AKIRA

## (54) LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the lithographic printing plate high in sensitivity and image quality and printing resistance and good in storage stability by using a polymer having specified repeating units and a photo-acid-generator and a photosensitizing dye for manufacturing it.

**SOLUTION:** The lithographic printing plate is manufactured by using a composition comprising the photo-acid-generator and the photosensitizing dye and the polymer having the repeating units each represented by the formula in which A is a divalent bonding group, and (p) is 0 or 1. This polymer can be easily synthesized by acetalating a fully or partially saponified polyvinyl alcohol with a proper aldehyde, and successively allowing this acetal to react with direct-tert-butyl dicarbonate in the presence of base to obtain a polymer. It is preferred to incorporate these repeating units of the formula in an amount of 5%-90%, especially, 20%-70% of the polymer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-231535

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
// C 0 7 D 27/68		C 0 7 D 27/68
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00 F
		K
G 0 3 F 7/004	5 0 3	C 0 3 F 7/004 5 0 3 Z
		審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-30831

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月13日

(71) 出願人 000003980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 古川 彰

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

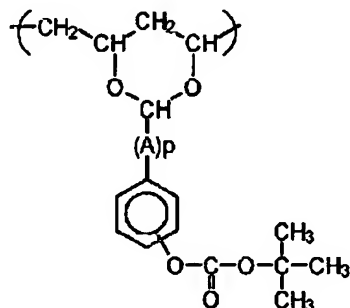
(54) 【発明の名称】 平版印刷版

(57) 【要約】

【課題】高感度であり印刷性に優れた平版印刷版を与える。

【解決手段】化1で示される繰り返し単位を含む重合体、光酸発生剤および可視光または近赤外領域に吸収を有する光増感色素から構成されることを特徴とする平版印刷版。

【化1】

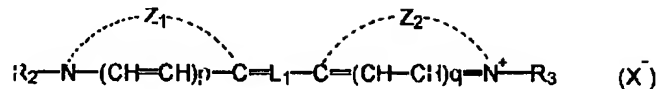
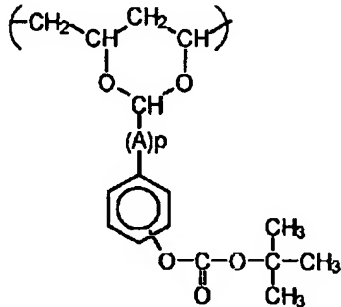


化1中、Aは2価の連結基を表し、pは0または1である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1で示される繰り返し単位を含む重合体、光酸発生剤および光増感色素から構成されることを特徴とする平版印刷版。

## 【化1】

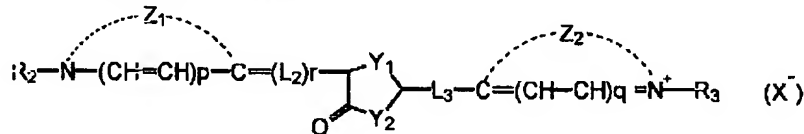


式中 $Z_1$ および $Z_2$ は、それぞれ5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $L_1$ は置換あるいは無置換のメチン基が7個以下の奇数個共役二重結合で連結されて形成される3価の基を表す。 $R_2$ および $R_3$

化1中、Aは2価の連結基を表し、 $p$ は0または1である。

【請求項2】 請求項1における光増感色素として一般式化2、化3または化4で示される構造を有する色素を含むことを特徴とする平版印刷版。

## 【化2】



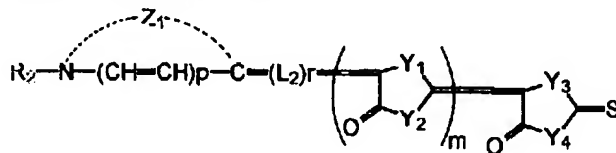
は、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基を表す。 $p$ および $q$ はそれぞれ0または1を表し、 $X^-$ は該分子の電荷を中和するための陰イオンを表す。

## 【化3】

式中 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $p$ は一般式化2におけるそれぞれと同義である。 $L_2$ は置換あるいは無置換のメチン基が6個以下の偶数個共役二重結合をするように連結された4価の基を表し、 $L_3$ は置換あるいは無置換のメチン基が7個以下の奇数個共役二重結合で連結されて形成

される3価の基を表す。 $Y_1$ および $Y_2$ は、5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $r$ は0または1を表し、 $X^-$ は該分子の電荷を中和するための陰イオンを表す。

## 【化4】



式中 $Z_1$ 、 $R_2$ 、 $p$ は一般式化2におけるそれぞれと同義であり、 $L_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $r$ は一般式化3におけるそれぞれと同義である。 $Y_3$ および $Y_4$ は、5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $m$ は0または1を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版における新規な感光性組成物に関し、放射線に感光して樹脂成分が架橋不溶化することで未露光部樹脂成分と溶解性に差異を生じることを利用した平版印刷版材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】平版印刷は印刷版表面に形成されたパターンと背景部のそれぞれの親油性、親水性の表面物性を

利用し、平版印刷においてインクと湿し水を同時に印刷機上で版面に供給する際に、インクが親油性表面を有するパターン上に選択的に転移することを利用するものである。パターン上に転移したインクはその後ブランケットと呼ばれる中間体に転写され、これから更に印刷用紙に転写することで印刷が行われる。

## 【0003】

現在、平版印刷分野において主流となっている印刷版は、アルミニウムを支持体とする感光性樹脂層を設けたPS版(Photosensitized Plateの略)である。PS版にはネガ型およびポジ型の2種があり、ネガ型は露光部が硬化し、現像液により露光部を残し未露光部を溶解除去することで親水性表面を有するアルミニウム支持体上に、露光パターンに応じた形で、親油性表面を有する硬化した被膜を形成するものである。ポジ型は

逆に露光部が現像液に対して可溶性を示すことで未露光部分が露光パターンに応じて選択的にアルミニウム支持体表面に被膜を形成するものである。

【0004】上記のようなPS版を作成するための材料としては、例えば、米沢輝彦著、「PS版概論」（印刷学会出版部発行）や永松元太郎・乾英夫著、「感光性高分子」（講談社発行）、あるいは山岡亜夫・永松元太郎著、「フォトリソテクノロジー」（日刊工業発行）に詳しく述べられている。

【0005】上記のようなPS版を使用して印刷版を作成するためには、従来より行われている方法は、作成した原稿を銀塩写真フィルムに焼き付け、フィルム原稿を作成し、適当な光源を備えた密着プリンターによりフィルム原稿を通して露光を行い上記のような原理で支持体表面に印刷パターンを形成するものである。

【0006】近年、コンピュータの進歩によりデジタル化された原稿データをレーザービームを用いてフィルムを介在させずに印刷版に直接画像露光を行う各種CTPシステムが各社から提案されており、一部実用化が進んでいる。例えば、特開平7-20629号、同7-271029号明細書等には、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、赤外線吸収剤、酸発生剤を基本的に含む感光性層を有する平版印刷版が開示されている。この平版印刷版は例えば高出力半導体レーザー等により露光し、感光性層中の赤外線吸収剤が光熱変換を行うことで露光部を局部的に高温に至らしめ、この際酸発生剤が発生する酸によりレゾール樹脂およびノボラック樹脂からなる樹脂層の現像液に対する溶解性が架橋等により変化することを利用したものである。ネガ型処理では、こうした方式を用いる場合に露光後に版面を加熱処理することが上記明細書中に記載されており、露光部に発生した強酸によるレゾール樹脂・ノボラック樹脂間の架橋を促進させる上で必要とされる工程であるが、加熱される温度により露光部/未露光部の溶解性の差が一定に保たれず、例えば十分な加熱が行われなければ現像液により露光部まで溶解する場合や、逆に加熱温度が高すぎる場合には未露光部が部分的に不溶化し、現像が十分に行われない等の問題点がある。

【0007】CTPシステムの別の例として、例えば特開平7-314934号、特開平8-48018号に記載されるようなレーザーアブレーションを利用した平版印刷版作成方法や、特開平8-305007号のような同じくフレキシグラフ印刷版の形成方法等が示されているが、こうしたアブレーションを生じさせるために必要な露光エネルギーを与えるためにはYAGレーザーのように極めて高出力のレーザーを使用する必要がある。現在のところこうしたレーザーは寿命が短く、かつ高価であり、さらにはアブレーションにより飛散するカスの除去が問題となっている。

【0008】重合性モノマーを含む光重合反応を利用し

たレーザー露光可能なCTP印刷版の例として、例えば清水茂樹、「印刷雑誌」78巻、9頁、1995年等に解説がなされている。この方式はラジカル発生剤と光増感色素を組み合わせた上記2種のCTPシステムと比較して高感度の印刷版を与えるが、材料の保存性、感度等に安定性、長期保存性を確保することが困難であるなどの問題があった。

【0009】さらに高感度のCTPシステム用平版印刷版材料として、銀錯塩拡散転写方式を利用したアルミニウムを支持体とする印刷版の例が挙げられ、例えば特開平5-265216号、同313206号、特開平7-56345号、同7-56347号、特開平9-6005号明細書等に記載されるような、物理現像核を担持したアルミニウム支持体上にハロゲン化銀乳剤層を設けた構成からなる高感度平版印刷版材料についてもその有効性が示されている。こうした銀塩写真方式を利用した平版印刷版は安価な低出力レーザーで十分な露光感度を有し、かつ解像度が高いというメリットを有するが、現像工程において現像液pHや液温度の管理が重要であり、かつ高感度であるが故に版材を暗室中で扱わざるを得なく、ハンドリングの点で問題があった。

【0010】印刷版とは用途が異なるが、同様にフォトレジストの分野で、フェノール性水酸基を有するポリマーを酸により容易に脱離可能な置換基で保護した状態で光酸発生剤とともに基板にコートし、紫外光照射により発生した酸の存在下に加熱することで照射部ポリマーの保護基が脱離し、フェノール性水酸基の発現によりこの部分のポリマーがアルカリ可溶性となることを利用した系が実用化されており、例えば、J. Photopolymer Sci. & Tech., Volume 2, 1-10, (1989)や、Polymer, Volume 24, 995-1000, (1983)、Pure & Appl. Chem., Volume 64, 1239-1248, (1992)等に記載されている。

【0011】本発明では特に、安価な半導体レーザーを露光光源とした可視～近赤外光露光に感度を有し、印刷版としての機能を満足させるために最適なポリマーの構造を見出すことが主眼であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は特開平7-271029号明細書等に記載される平版印刷版と目的を同じくするが、感光材料としてより高感度であり、感光波長域が広く選択できることから種々のレーザーを含めた光源が利用でき、さらに露光後に加熱処理を行っても加熱条件のより広い範囲にわたって安定した結果を与えるとともに、画質、耐刷力に優れた保存性の良好な平版印刷版を与えることを目的とする。

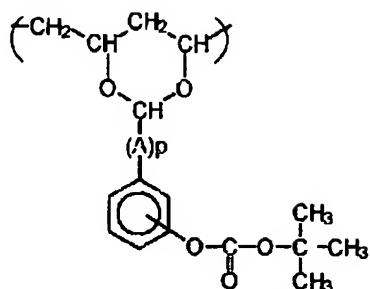
【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下に述べる本発明により達成される。即ち、化5で示される繰り返し単位を含む重合体、光酸発生剤および光増感色素から構成されることを特徴とする平版印刷版であることが本

発明の骨子である。

【0014】

【化5】



【0015】化5中、Aは2価の連結基を表し、pは0または1である。

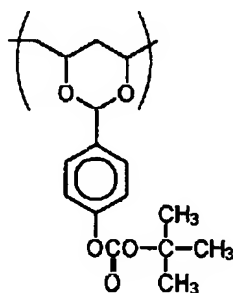
【0016】

【発明の実施形態】

【0017】上記化5で示される繰り返し単位を有する重合体は、後述する合成例に示すように、例えば、完全鹸化または部分鹸化ポリビニルアルコールを対応する適当なアルデヒドでアセタール化することで容易に合成される。アセタール化率、即ち重合体中に含まれる化5の繰り返し単位の割合は酸触媒の存在下で、水中で反応を行うよりジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドのような非水系溶媒を使用して反応を行った方がアセタール化率は高く、さらにベンゼン等を利用して副成する水を系外に除去することで100%近いアセタール化率を達成することが出来る。アセタール化に引き続いてフェノール性水酸基をブトキシカルボキシ基により保護するために、ジ-tert-ブチルジカーボネートを塩基の存在下で反応させることで目的とする重合体を得られる。本発明の目的を達成するためには、化5の繰り返し単位は重合体中に5～90%の範囲で含まれることが好ましく、さらに20～70%の範囲がさらに好ましい。化5の好ましい例を化6～化8に示す。

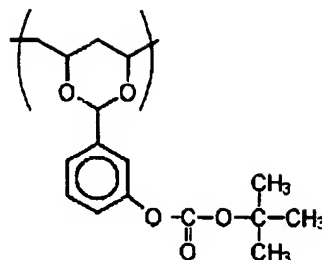
【0018】

【化6】



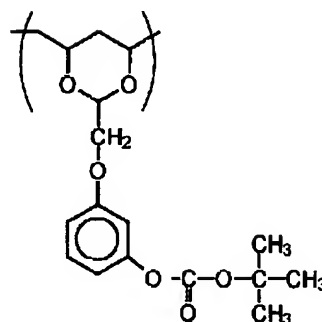
【0019】

【化7】



【0020】

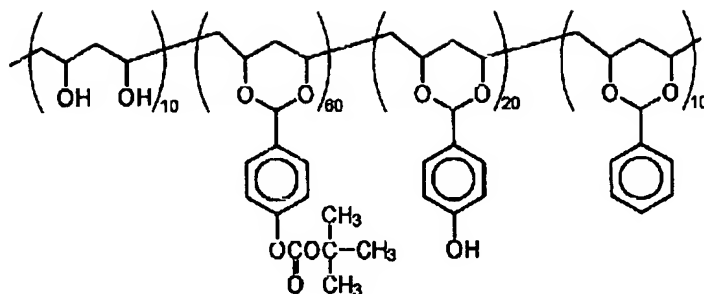
【化8】



【0021】化5で示す繰り返し単位以外に、前駆体合成時に、種々のアルデヒドをさらに加えてアセタール化により結合させた重合体を前駆体として使用した系も好ましく使用される。例えば、ヒドロキシベンズアルデヒド類とブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類をあわせてアセタール化することにより、これらによる疎水性置換基が同一重合体中に導入されるため、こうした重合体により形成される被膜の親インク性、耐刷性が向上するなどの好ましい性質が発現できる。こうした好ましい重合体の例として化9～化11のような例を挙げることが出来る。尚、重合体の分子量については特に制限は無いが、通常、出発物質であるポリビニルアルコールの数平均重合度として100～数1000程度の物が適度な溶液粘度を示すため好ましく使用される。また、鹸化度についても特に制限は無いが、通常70%以上の物が好ましく使用される。

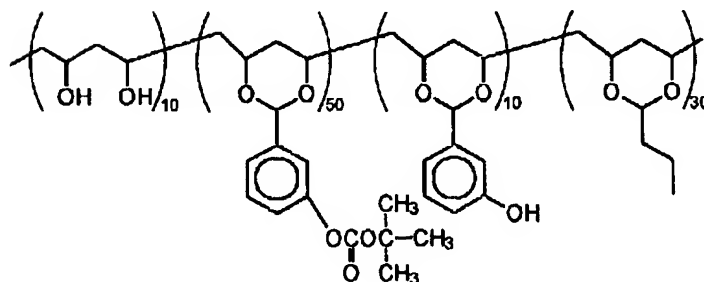
【0022】

【化9】



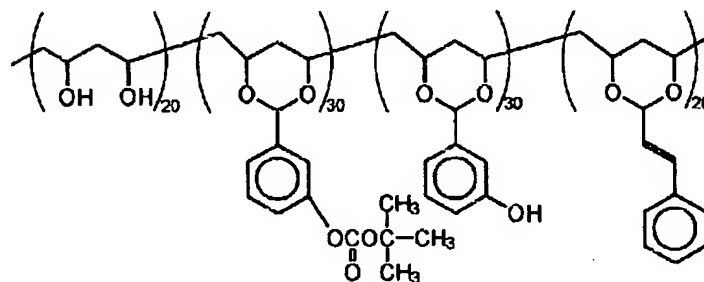
【0023】

【化10】



【0024】

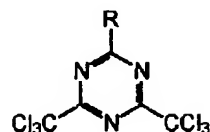
【化11】



【0025】感光材料を構成する2番目の要素として光酸発生剤が必要であり、具体的には公知のジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩あるいはハロアルキル置換したs-トリアジンが挙げられる。これらは露光される光によりそれ自身が直接光を吸収して酸を発生する場合や、後述する光増感色素により増感作用を受けて酸を発生する場合であっても良く、さらに光増感色素が光を吸収し、これを熱に変換する結果発生する熱により酸を発生する場合などがいずれも好ましく利用される。こうした光酸発生剤としては、例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Volume 17, 977-999, (1979)や Adv. Polym. Sci., Volume 62, 1-48, (1984)等に記載されるジアリールヨードニウム塩やトリアリールスルホニウム塩や特開平8-208597号、同8-188569号、同8-188570号、同8-169853号、同8-53442号明細書等に記載される方法で得られる化合物も好ましく使用することが出来る。また、ハロアルキル置換したs-トリアジンとして好ましい例は一般式化12で示される化合物であり、特に好ましい例として化13~化18で示す化合物が挙げられる。

【0026】

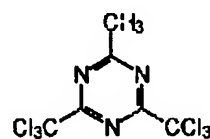
【化12】



【0027】化12においてRは置換もしくは非置換の脂肪族または芳香族基を表す。

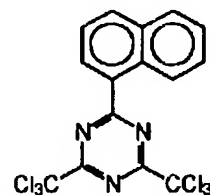
【0028】

【化13】



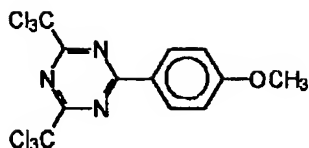
【0029】

【化14】



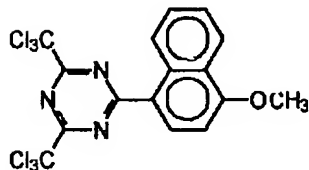
【0030】

【化15】



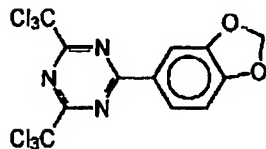
【0031】

【化16】



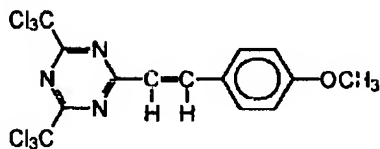
【0032】

【化17】



【0033】

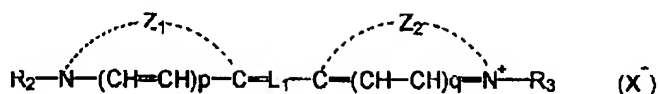
【化18】



【0034】感光層を構成する第3の要素として光増感色素が挙げられる。光増感色素を本発明に係わる感光層に使用せずとも、紫外線露光により酸発生剤を活性化し、酸を発生させることで目的とする印刷版を形成することも可能であるが、可視光あるいは近赤外領域に吸収を有する光増感色素を感光層に添加することで、各種光源に応じた好ましい波長領域に感度を有する感光層を与えることが出来るため、極めて好ましい。光増感剤の機能としては、酸発生剤の分解を分光増感的に促進する場合と、単に光増感剤が光熱変換を行うことで発生する熱を利用した酸発生剤の分解を誘起する場合の2つのケースが挙げられる。後者の光熱変換作用を利用する場合には、光源の波長に吸収を有する適当な色素が選択され、各種染料あるいはカーボンブラック、フタロシアニン顔料、酸化チタン等の各種顔料等も選択することが出来る。あるいは、分光増感的に作用する色素の場合には、使用する酸発生剤との組み合わせにおいて、色素の構造的な因子が極めて重要であり、いわゆるヒートモード記録に対しフォトンモード記録に適した色素の選択において、本発明において化19、化20または化21に示す一般式を有する色素が極めて有効であることを見出した。

【0035】

【化19】

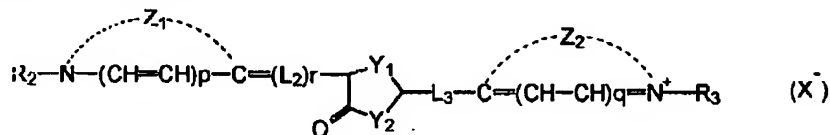


【0036】式中 $Z_1$ および $Z_2$ は、それぞれ5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $L_1$ は置換あるいは無置換のメチン基が7個以下の奇数個共役二重結合で連結されて形成される3価の基を表す。 $R_2$ および $R_3$ は、置換もしくは無置換のアルキル基、ア

リール基を表す。 $p$ および $q$ はそれぞれ0または1を表し、 $X^-$ は該分子の電荷を中和するための陰イオンを表す。

【0037】

【化20】

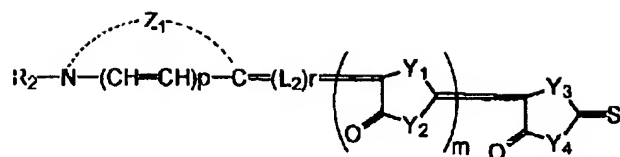


【0038】式中 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $p$ は一般式19におけるそれぞれと同義である。 $L_2$ は置換あるいは無置換のメチン基が6個以下の偶数個共役二重結合をするように連結された4価の基を表し、 $L_3$ は置換あるいは無置換のメチン基が7個以下の奇数個共役二重結合で連結されて形成される3価の基を表す。 $Y_1$ および $Y_2$

$Y_2$ は、5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $r$ は0または1を表し、 $X^-$ は該分子の電荷を中和するための陰イオンを表す。

【0039】

【化21】



【0040】式中 $Z_1$ 、 $R_2$ 、 $p$ は一般式化19におけるそれぞれと同義であり、 $L_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $r$ は一般式化7におけるそれぞれと同義である。 $Y_3$ および $Y_4$ は、5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $m$ は0または1を表す。

【0041】次に一般式化19、化20、化21について具体的に説明する。式中 $Z_1$ および $Z_2$ は、それぞれ5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。これらの含窒素複素環の具体例としては、例えば、オキサゾリン環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、チアジン環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、ベンゾセリナゾール環、ナフトセリナゾール環、キノリン環、ベンゾキノリン環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、ベンズイミダゾール環、ナフトイミダゾール環等がある。さらにこれらの複素環の炭素原子にはハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子など）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -アミル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基など）、ヒドロキシ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アルカンスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基など）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジメチルスルファモイル基、ピペリジノスルホニル基、モルホリノスルホニル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、メトキシフェニル基など）などの置換基がついていても良い。これらの中で好ましいものは、置換基を含めての炭素数が12個以下のものである。

【0042】 $Y_1$ 、 $Y_2$ および $Y_3$ 、 $Y_4$ によって形成される含窒素複素環の具体例としては、例えばオキサゾリン環、チアゾリン環、イミダゾリン環、チオバルビツール酸環等があり、これらの複素環の窒素置換基の例としてはアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -アミル基、 $\beta$ -ヒドロキシエチル基、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル基、 $\beta$ -アセトキシエチル基、 $\gamma$ -アセトキシプロピル基、 $\beta$ -メトキシエチル基、 $\gamma$ -メトキシプロピル基、カルボキシメチル基、 $\beta$ -カルボキシエチル基、 $\gamma$ -カルボキシプロピル基、 $\delta$ -カルボキシブチル基、 $\omega$ -カルボキシペンチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 $\beta$ -メトキシカルボニルエチル基、 $\gamma$ -メトキシカルボニルプロピル基、 $\delta$ -メトキシカルボニルブチル基、 $\beta$ -スルホエチル基、

$\gamma$ -スルホプロピル基、 $\gamma$ -スルホブチル基、 $\delta$ -スルホブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $p$ -カルボキシベンジル基、 $p$ -スルホフェネチル基、アリール基、プロパルギル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、メトキシフェニル基など）、複素環基（例えば、2-ピリジル基、2-チアゾリル基、4-テトラヒドロピラニル基など）等がある。これらの中で好ましいものは、置換基を含めての炭素数が12個以下のものである。

【0043】 $R_2$ あるいは $R_3$ は置換もしくは無置換のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -アミル基、 $\beta$ -ヒドロキシエチル基、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル基、 $\beta$ -アセトキシエチル基、 $\gamma$ -アセトキシプロピル基、 $\beta$ -メトキシエチル基、 $\gamma$ -メトキシプロピル基、カルボキシメチル基、 $\beta$ -カルボキシエチル基、 $\gamma$ -カルボキシプロピル基、 $\delta$ -カルボキシブチル基、 $\omega$ -カルボキシペンチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 $\beta$ -メトキシカルボニルエチル基、 $\gamma$ -メトキシカルボニルプロピル基、 $\delta$ -メトキシカルボニルブチル基、 $\beta$ -スルホエチル基、 $\gamma$ -スルホプロピル基、 $\gamma$ -スルホブチル基、 $\delta$ -スルホブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $p$ -カルボキシベンジル基、 $p$ -スルホフェネチル基、アリール基、プロパルギル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、メトキシフェニル基など）を表す。これらのうち、炭素数6個以下の置換もしくは無置換のアルキル基が好ましい。

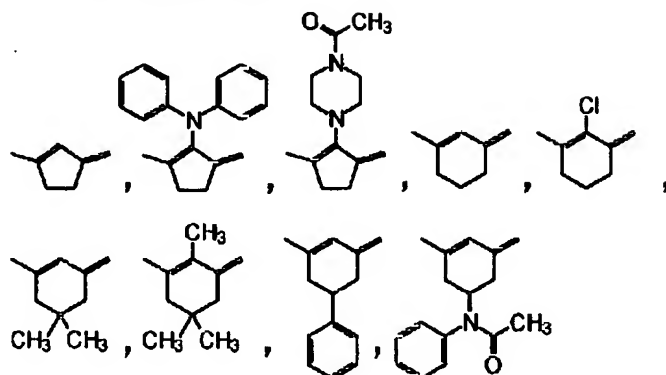
【0044】 $L_1$ あるいは $L_3$ は置換されていてもよいメチン基が7個以下の奇数個共役二重結合で連結されて形成される3価の基（例えば、 $=CH-$ 、 $=CH-CH=CH-$ 、 $=CH-CH=CH-CH=CH-$ 、 $=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-$ など）を表す。 $L_2$ は置換されていてもよいメチン基が6個以下の偶数個共役二重結合を形成するように連結された4価の基（例えば、 $=CH-CH=$ 、 $=CH-CH=CH-CH=$ 、 $=CH-CH=CH-CH=CH-CH=$ など）を表す。これらのメチン基の置換基としては、置換されていてもよいアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ベンジル基など）、アリール基（例えば、フェニル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基など）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基など）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基など）、置換アミノ基（例えば、ピペリジノ基など）、またはハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原



子など)などが挙げられる。また、メチン鎖の置換基同士で5ないし6員環として環を形成していてもよく、このような環の例としては下記化22などが挙げられる。

【0045】

【化22】



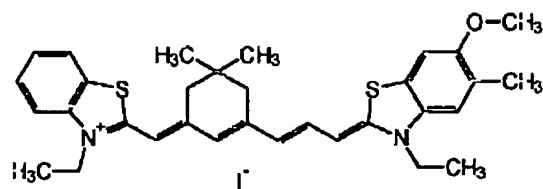
【0046】p, q, mはそれぞれ0または1を表し、p, qは好ましくは0である。rは0または1を表す。

【0047】X<sup>-</sup>は、該分子の電荷を中和するための陰イオンを表す。これは、分子内の陽イオンの電荷を中和するのに必要な数の陰電荷を供給するものであり、一価でなくてもよく、二価でも、三価でもよい。このような陰イオンの具体例としては、ハロゲンイオン（例えば、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>など）、アルキル硫酸イオン（例えば、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>など）、スルホン酸イオン（例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンなど）、カルボン酸イオン（酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、シュウ酸イオンなど）、あるいは、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ピクリン酸イオンなどが挙げられる。

【0048】化19、化20または化21で示される色素を感光層中に導入することで、色素の吸収波長領域において露光感度を飛躍的に高めることが可能となり、例えば安価な半導体レーザーを使用した露光装置を使用しても良好な結果を与えることが出来る。化19～化21で示される色素は感光層をフォトンモード記録およびヒートモード記録の両方において高い感度を示すことが特徴であり、平版印刷版の作成方法において従来からのフィルム原稿からの密着露光にも対応できると同時に、各種CTPシステムにおいて使用されるレーザービーム記録方式に対応した感度を示すことが大きな特徴である。露光光源としては各種ガスレーザー、半導体レーザーあるいはLED等に加えて、ハロゲンランプ、タングステンランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、水銀ランプなど種々の光源が利用でき、色素の選択により紫外光から可視光および近赤外領域の広い波長範囲にわたる感度を有する印刷版材料を与えることが可能である。色素の特に好ましい例としては、以下の化合物例中に挙げられるように、チアゾール環を有するシアニン色素が好ましい。色素の好ましい例として化23～化31のような色素が挙げられる。

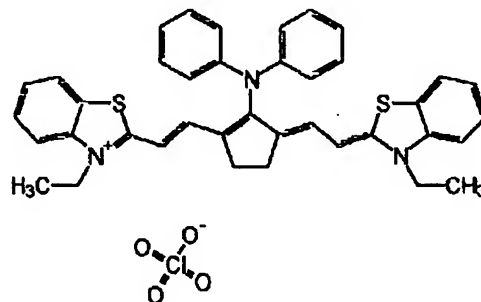
【0049】

【化23】



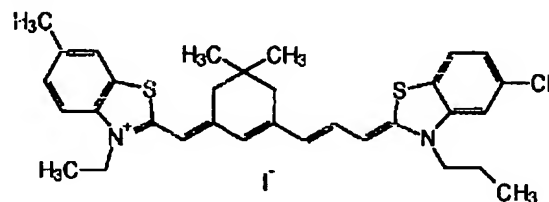
【0050】

【化24】



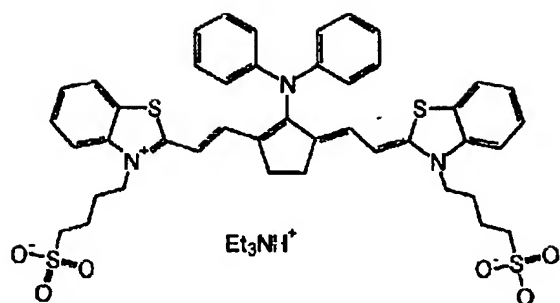
【0051】

【化25】

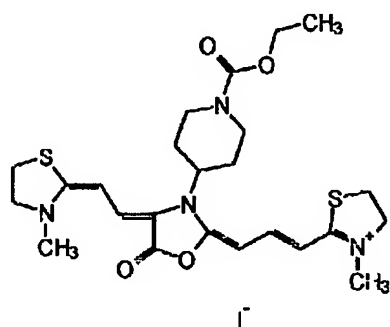


【0052】

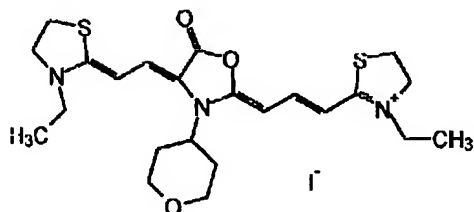
【化26】



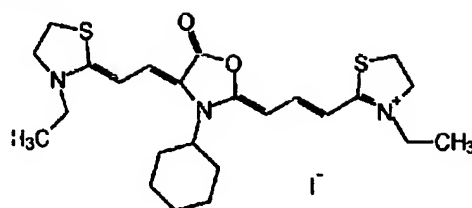
【0053】  
【化27】



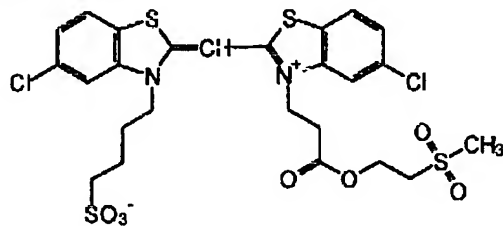
【0054】  
【化28】



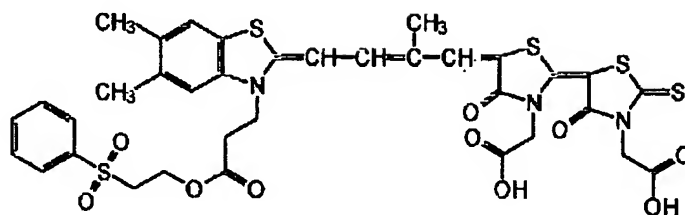
【0055】  
【化29】



【0056】  
【化30】



【0057】  
【化31】



【0058】本発明による感光層を構成する各要素について説明を行ったが、それぞれの要素が感光層中に占める割合については好ましい範囲が存在する。該重合体100重量部に対し、酸発生剤の好ましい割合は1重量部から50重量部の範囲であり、さらに好ましい範囲は1重量部から10重量部の範囲である。光増感色素の好ましい割合は0.1重量部から20重量部の範囲であり、さらに好ましい範囲は1重量部から10重量部の範囲である。

【0059】感光層自体の厚みに関しては、支持体上に0.5ミクロンから10ミクロンの範囲の乾燥厚みで形成することが好ましく、さらに1ミクロンから5ミクロンの範囲であることが耐刷性を大幅に向上させるために極めて好ましい。感光層は上述の4つの要素を混合した溶液を作成し、公知の種々の塗布方式を用いて支持体上に塗布、乾燥される。支持体については、例えばフィル

ムやポリエチレン被覆紙を使用しても良いが、より好ましい支持体は、研磨され、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板である。

【0060】上記のようにして支持体上に形成された感光層を有する材料を印刷版として使用するためには、これに密着露光あるいはレーザー走査露光を行い、好ましくは先に述べた露光後の加熱処理を施した後に現像処理が行われる。この際の現像液としては、化5の繰り返し単位を有する重合体を溶解する液で有れば特に制限は無いが、好ましくはアルカリ性である水溶液が良く、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウムのようなアルカリ性化合物を溶解した水性現像液が良好に未露光部を選択的に溶解し、下方の支持体表面を露出出来るため極めて好ましい。こうしたアルカリ現像液を用いて現像処理を行った後に、アラビアガム等を使用して通常のガム引きが好ましく行われる。

## 【0061】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、効果はもとより本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。

## 【0062】合成例（化6の合成例）

ポリビニルアルコール（クラレPVA-105、鹸化度98.5モル%）44グラム（1.0モル）をジメチルホルムアミド（DMF）200グラムおよびベンゼン100グラムに懸濁し、p-トルエンスルホン酸2グラムを添加した。内温80℃にてp-ヒドロキシベンズアルデヒド61グラム（0.5モル）を分割して加え、還流温度でベンゼンを還流しながら共沸する水を除去しつつ6時間攪拌を行った後、全体を大量のイオン交換水中に投入した。析出した沈殿物を流水にて十分に洗浄を行い、減圧下加熱乾燥した。得られたポリマーを少量採取し、重水素化DMSOに溶解してプロトンNMRにより構造解析した結果、元のPVAの1,3-ジオールユニットの内、約70%がアセタール化していることが確認された。得られた重合体50グラムを乾燥したテトラヒドロフラン500mlに溶解し、室温下でジ-tert-ブチルジカーボネート100グラムを添加し、カリウムtert-ブトキシド56グラムを徐々に添加した。室温で2時間攪拌した後、混合物を3リッターの0.1%酢酸水溶液中に移し、析出した沈殿を濾別し、十分に水洗を行った。得られたポリマーは真空乾燥器内で1昼夜乾燥を行い目的とする重合体を得た。

## 【0063】実施例1

上記の合成例で得た重合体をメタノール/ジオキサン（1/1）の混合溶媒に加熱溶解し10重量%溶液を100グラム作成した。さらに酸発生剤として、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを2グラム添加し、光増感色素として化27で示す化合物を0.1グラム添加して溶解した。得られた溶液を、砂目立て処理を行った陽極酸化アルミニウム板上に、ドクトルバーを使用して、塗布量が乾燥状態で平米当り2.0グラムになるよう塗布し、乾燥機にて70℃で10分間乾燥を行い印刷版材料を作成した。

【0064】上記のようにして得られた印刷版材料をタングステンランプを備えた密着露光機（三菱製紙、ヒシラコピープリンター）を使用して、解像力パターンを有する透明フィルムを通して30秒間密着露光を行った。露光された印刷版材料は150℃に加熱された乾燥機中に2分間置かれ、ついで6%メタ珪酸ナトリウム水溶液中に5秒間浸漬し現像を行ない、露光部分（解像力パターンにより光が透過した部分）を溶出した。水洗、乾燥後に形成された画像を光学顕微鏡により観察したところ、細線で10ミクロン、ドットで15ミクロンのパタ

ーンが明瞭に再現されていることが確認された。

【0065】上記のようにして画像形成されたプレートをアラビアゴム水溶液で表面をコートし、印刷版として印刷試験に供した。印刷機はリョービ3200（モルトン方式印刷機）を使用し、インクはニューチャンピオン墨H（大日本インク）を使用し、湿し水は1%東邦エッチ液を使用して通常のオフセット印刷を行った。インク着肉性は刷りはじめより良好で、かつ非画像部においては地汚れの発生も印刷を通して認められなかった。耐刷性は20万部を印刷した時点でも何ら問題は生じなかった。

## 【0066】実施例2

実施例1と同様に、重合体として化9で示される重合体を使用し、光増感色素として化33で示される色素を用いた以外には全く同様に印刷版材料を作成した。露光機としては830nmの発信波長を有する2W出力の半導体レーザーを使用し、印刷版材料をドラムに巻き付けてパルス露光を行い、解像力テストパターンを印字した。版面上の露光エネルギーは200mJ/cm<sup>2</sup>であった。得られた露光済みプレートを実施例1と全く同様に加熱処理および現像を行い、得られたプレートを光学顕微鏡を使用して画像評価を行ったところ、10ミクロンの細線およびドットが明瞭に形成されていた。実施例1と同じくガム引きを行い印刷版とし、さらに実施例1と同一条件で印刷試験を行った結果、実施例1と同様な良好な結果を得た。

## 【0067】比較例

実施例1において、合成例で得た重合体の代わりに、市販のポリヒドロキシスチレンであるマルカリンカー（丸善石油化学株式会社、マルカリンカーS-2P、重量平均分子量4900）を使用して、合成例と同様にtert-ブトキシカルボニル基を導入した重合体を使用した以外は全く同様に印刷版材料を作成した。実施例1と同様に密着露光機により露光を行い、加熱処理後に現像処理を行ったが露光部は未露光部とともに部分的に溶解し、プレート上に残存した画像の解像力は低いものであった。加熱条件として120℃に加熱したオーブン中で5分間加熱したところ、今度は露光部の溶出性が顕著に悪化し、露光部が部分的に残存する結果となった。

## 【0068】

【発明の効果】感光材料として高感度であり、感光波長域が広く選択できることから種々のレーザーを含めた光源が利用でき、さらに露光後に加熱処理を行っても加熱条件のより広い範囲にわたって安定した結果を与えるとともに、画質、耐刷力に優れた保存性の良好な平版印刷版を与える。